Hydroxylaminderivate der Paratoluolsulfinsäure.

Einwirkung

von

Formaldehyd auf Paratoluolsulfinsäure.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen Philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Rudolf Nake

aus Dresden.

Dresden

Druck von Wilhelm Baensch

1898.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0177

Hydroxylaminderivate der Paratoluolsulfinsäure.

Einwirkung

von

Formaldehyd auf Paratoluolsulfinsäure.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen Philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Rudolf Nake

aus Dresden.

ACAD. LOCI HAT. BIBL.

Dresden

Druck von Wilhelm Baensch

1898.

Referent: Prof. Dr. Michaelis.

Hydroxylaminderivate der Paratoluolsulfinsäure.

Schon seit langer Zeit ist es bekannt, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Sulfinsäuren stickstoffhaltige Produkte entstehen. Otto und Ostrop[1]) erhielten bei der Einwirkung von mässig konzentrierter Salpetersäure auf Benzolsulfinsäure Nitrierungsprodukte derselben, während sich mit rauchender Salpetersäure eine andersartige Verbindung bildete, deren Zusammensetzung sie durch die Formel $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$ ausdrückten. Die genannten Forscher selbst und noch mehr Königs[2]) erkannten, dass diese merkwürdige Reaktion durch die Anwesenheit der salpetrigen Säure bedingt sei. Sie erhielten denselben Körper beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Benzolsulfinsäure. Hielten sie hierbei die Lösung kalt, so schied sich ein anderes Produkt mit niedrigerem Schmelzpunkt ab, das sie jedoch nicht einheitlich erhalten konnten, da stets ein Teil der Verbindung durch weiteres Einwirken von salpetriger Säure in den ersten Körper überging.

Um dies zu vermeiden, und um mit gemessenen Mengen von salpetriger Säure zu arbeiten, kam Königs[3]) auf den Gedanken, Natriumnitrit anzuwenden. Er fand hierbei, dass sich bei der Einwirkung von einem Molekül Natriumnitrit auf zwei

[1]) A. 141. 370.
[2]) B. 11. 618, und 1590.
[3]) B. 11. 616.

Moleküle Benzolsulfinsaures Natron und Fällen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure der gesuchte Körper glatt und in guter Ausbeute bildete. Die Analyse zeigte, dass ein Körper von der Zusammensetzung $(C_6H_5SO_2)_2NOH$ entstanden war, den Königs Dibenzsulfhydroxamsäure nannte.

Ebenfalls Königs war es, der erkannte, dass der ersten Verbindung die Formel $(C_6H_5SO_2)_3NO$ zukam, da er nur die Hälfte der von Otto und Ostrop angegebenen Menge Stickstoff fand.

Diese beiden Verbindungen sind Abkömmlinge des Hydroxylamins, bei dem zwei, resp. drei Wasserstoffatome durch den Rest der Benzolsulfinsäure ersetzt sind.

Unbekannt war noch die Verbindung, in der nur ein Wasserstoffatom des Hydroxylamins durch die Benzolsulfogruppe ersetzt ist, d. h. die Monobenzsulfhydroxamsäure.

Vor nicht langer Zeit gelang es nun Piloty[1]), den gesuchten Körper durch Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf überschüssiges Hydroxylamin darzustellen. Da es auch möglich war, die Monoverbindung in die Di- und Triverbindung überzuführen, war ihr Zusammenhang mit diesen Verbindungen erwiesen.

In gleicher Weise wie auf Benzolsulfinsäure haben Otto und Gruber[2]) auch auf p-Toluolsulfinsäure salpetrige Säure einwirken lassen und dabei den Körper $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$ gefunden, den sie Diazotrisulfotoluolhydrür nennen. Auch dieser Körper enthält nach Königs nur ein Atom Stickstoff im Molekül und hat demnach die Zusammensetzung $[C_6H_4(CH_3)SO_2]_3NO$.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Toluolsulfinsäure in der Kälte erhielten Otto und Gruber[3]) einen nicht deutlich charakterisierten Körper, der wahrscheinlich die noch nicht bekannte Diparatolylsulfhydroxamsäure war. Ebenfalls unbekannt ist bis jetzt die Monoparatolylsulfhydroxamsäure.

Aufgabe vorliegender Arbeit ist es nun, die beiden in der Reihe der p-Tolylsulfhydroxamsäuren noch fehlenden Glieder darzustellen, dann ausgehend von der Monoverbindung zu versuchen, ob eine theoretisch mögliche isomere Diverbindung darstellbar ist, sowie endlich die Zusammensetzung der Tri-

[1]) B. 29. 1559.
[2]) A. 145. 19.
[3]) A. 145. 22.

verbindung zu untersuchen. Es scheinen bei derselben nämlich Zweifel berechtigt zu sein, ob ihr die von Königs aufgestellte Formel wirklich zukommt, oder ob sie nicht ganz anders zusammengesetzt ist.

Monoparatolylsulfhydroxamsäure.

Nach der Vorschrift von Piloty[1]) wurde diese Verbindung folgendermassen dargestellt: „Man bereitet sich eine Hydroxylaminlösung (nach Wohl), indem man 130 gr salzsaures Hydroxylamin in 45 ccm Wasser heiss löst, und dazu eine Lösung von 42,5 gr Natrium in 600 ccm absolutem Alkohol noch warm in langsamem Strome einfliessen lässt, so dass kein Aufkochen eintritt, und nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltriert. Diese Lösung verdünnt man mit 600 ccm absolutem Alkohol und trägt allmählich unter Schütteln 110 gr p-Toluolsulfonchlorid ein, wobei etwas Gasentwickelung und starke Erwärmung eintritt. — Da das p-Toluolsulfonchlorid fest ist, löst man es zweckmässig in Alkohol oder Äther. — Ohne Rücksicht auf ausgeschiedenes salzsaures Hydroxylamin wird auf dem Wasserbade der Alkohol verjagt. Zur Isolierung der Hydroxamsäure wird der Krystallbrei dreimal mit 200 ccm Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt eine weisse Krystallmasse, die aus Wasser umkrystallisiert wird". Ganz rein erhält man sie durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Chloroform-Petroläther. Sie schmilzt bei 148°.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1734 gr Substanz gaben 0,2858 gr CO_2 und 0,07875 gr H_2O entsprechend 44,95 % C und 5,05 % H.

0,16125 gr Substanz gaben 0,2655 gr CO_2 und 0,0715 gr H_2O entsprechend 44,90 % C und 4,93 % H.

0,2284 gr Substanz gaben 15,3 ccm N bei $t = 13{,}5°$; $b = 757$ mm entsprechend 7,86 % N.

0,2079 gr Substanz gaben 13,4 ccm N bei $t = 14°$; $b = 745$ mm entsprechend 7,43 % N.

0,2315 gr Substanz gaben 0,282 gr $BaSO_4$ entsprechend 16,77 % S.

---

[1]) B. 29. 1560.

Berechnet für $C_6H_4(CH_3)SO_2NH(OH)$	Gefunden				
C 44,92 %	44,95 %	44,90	—	—	—
H 4,82 %	5,05	4,93	—	—	—
N 7,49 %	—	—	7,86	7,43	—
S 17,11 %	—	—	—	—	16,77

Die Monoparatolylsulfhydroxamsäure löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und warmem Wasser. Auch in ätzenden Alkalien löst sie sich leicht schon in der Kälte, doch wird sie durch dieselben zersetzt, wie schon Piloty[1]) bei der Benzsulfhydroxamsäure nachgewiesen hat. Es ist dies ein merkwürdiges Verhalten, das diese Verbindung mit der Ditolylsulfhydroxamsäure gemeinsam hat. Trotzdem ist von der Monoverbindung ein Natriumsalz darstellbar.

Fügt man die berechnete Menge Natriumäthylat zur absolut alkoholischen Lösung der Monoverbindung, so fällt sofort das Natriumsalz fast chemisch rein aus.

0,377 gr Substanz gaben 0,127 gr Na_2SO_4 entsprechend 10,93 % Na.

Berechnet für $C_6H_4(CH_3)SO_2NH(ONa)$	Gefunden
11,01 % Na.	10,93 % Na.

Das Salz ist ziemlich unbeständig und zersetzt sich schon beim Aufbewahren im geschlossenen Glase unter Entwicklung roter Dämpfe.

Diparatolylsulfhydroxamsäure.

Das zweite Glied der Reihe, das auch durch gelinde Oxydation der Monoverbindung erhalten werden kann, stellt man am besten dar durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Sulfinsäure. Löst man Paratoluolsulfinsäure in Alkohol oder Eisessig und leitet unter Abkühlen salpetrige Säure ein, so scheiden sich meist direkt, sicher beim Abdunsten der Lösung Krystalle aus, die, aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisiert, nicht ganz scharf unter vorheriger Erweichung bei 125° unter Zersetzung schmelzen.

---

[1]) B. 29. 1564.

Da beim Einleiten von salpetriger Säure die Reaktion schwer auf dem Punkte stehen bleibt, ist es vorteilhafter, den Körper analog dem Vorschlage von Königs[1]) auf folgende Weise darzustellen. Man löst p-Toluolsulfinsäure in verdünnter Natronlauge und giebt die berechnete Menge Natriumnitrit (1 Mol. $NaNO_2$ auf 2 Mol. C_6H_4 (CH_3) SO_2H) hinzu. Die vollständig klar bleibende Lösung giesst man langsam in verdünnte Salz- oder Schwefelsäure unter möglichster Vermeidung von Erwärmung ein. Es fällt ein flockiger Niederschlag, der durch nochmaliges Lösen in Natronlauge und Fällen mit Säure gereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert dieselben Erscheinungen beim Schmelzen zeigt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,226 gr Substanz gaben 0,4095 gr CO_2 und 0,0886 gr H_2O entsprechend 49,42 % C und 4,36 % H.

0,245 gr Substanz gaben 0,4428 gr CO_2 und 0,099 gr H_2O entsprechend 49,29 % C und 4,49 % H.

0,1698 gr Substanz gaben 6,3 ccm N bei 10° und 733 mm entsprechend 4,27 % N.

0,17295 gr Substanz gaben 6,4 ccm N bei 10° und 742 mm entsprechend 4,33 % N.

0,16925 gr Substanz gaben 0,2293 gr $BaSO_4$ entsprechend 18,63 % S.

Dies entspricht der Formel $[C_6H_4(CH_3)SO_2]_2NOH$:

Berechnet	Gefunden				
C 49,27 %	49,42 %	49,29	—	—	—
H 4,39	4,36	4,49	—	—	—
S 18,77	—	—	18,63	—	—
N 4,10	—	—	—	4,27	4,33

Die Diparatolylsulfhydroxamsäure reagiert sauer und ist sowohl in ätzenden als auch in kohlensauren Alkalien leicht löslich. Aus der Lösung fällt sie mit starken Säuren unverändert wieder aus. Trotzdem ist in der Lösung nicht das Natriumsalz der Ditolylsulfhydroxamsäure enthalten, dieselbe ist in die Bestandteile zerlegt, aus denen sie entstanden ist. Dampft man die fast neutrale Lösung ein, so krystallisiert p-Toluolsulfinsaures Natron aus. Löst man dasselbe in wenig Wasser und fällt mit Salzsäure, so erhält man p-Toluolsulfinsäure, die am Schmelzpunkte 81° erkannt wurde.

---

[1]) B. 11. 616.

Um zu versuchen, ob doch ein Natriumsalz existiert, wurde die Diverbindung in absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natriumäthylat versetzt. Die Lösung reagierte noch sauer und brauchte fast die doppelte Menge Natriumäthylat zur Neutralisation. Es fällt ein reichlicher weisser Niederschlag, der schwer in Alkohol, sehr leicht in Wasser löslich ist. Versetzt man die wässrige Lösung mit Salzsäure, so fällt ein Niederschlag, der bei 85° schmilzt.

Die Analyse des Salzes lieferte folgendes Resultat:

0,3189 gr Substanz gaben 0,1302 gr Na_2SO_4 entsprechend 13,22 % Na.

Berechnet für		Gefunden
$[C_6H_4(CH_3)SO_2]_2NONa$	$C_6H_4(CH_3)SO_2Na$	
6,34 % Na	12,92 % Na	13,22 % Na.

Um ganz sicher zu sein, dass sich wirklich p-Toluolsulfinsaures Natron gebildet hatte, wurde das Salz mit Jodmethyl eingeschlossen und auf 80—100° erhitzt. Durch Ausziehen des Reaktionsproduktes mit Äther wurde ein Körper vom Schmelzpunkt 86° erhalten, leicht löslich in heissem Alkohol, Äther und Benzol.

0,1025 gr Substanz gaben 0,2139 gr CO_2 und 0,05675 gr H_2O entsprechend 56,91 % C und 6,15 % H,

berechnet für $C_6H_4(CH_3)SO_2CH_3$: 56,47 % C und 5,88 % H.

Es hatte sich also das Methylparatolylsulfon gebildet, das unter diesen Bedingungen nur aus dem p-Toluolsulfinsauren Natron entstehen konnte.

Ehe ich weiter auf das Verhalten der Ditolylsulfhydroxamsäure eingehe, will ich erst noch das zweite Einwirkungsprodukt der salpetrigen Säure auf p-Toluolsulfinsäure sowie einige andere Bildungsweisen dieses Körpers besprechen, da dieselben mit dem Verhalten der Diverbindung zusammenfallen.

Triparatolylsulfhydroxamsäure.

Leitet man in eine Lösung von p-Toluolsulfinsäure oder Diparatolylsulfhydroxamsäure in Alkohol oder Eisessig unter Erwärmen salpetrige Säure ein, so scheiden sich nach einiger Zeit reichliche Krystalle aus, die am besten aus Eisessig krystallisieren. Schmelzpunkt 184°.

Derselbe Körper entsteht aus der Diverbindung allein durch längeres Kochen der essigsauren Lösung unter Abspaltung von Oxyden des Stickstoffs. In geringen Mengen entsteht er schon beim Umkrystallisieren der Diverbindung, wenn man beim Lösen in Alkohol zu stark erwärmt.

Noch glatter geht die Bildung aus der Diverbindung und p-Toluolsulfinsäure. Man löst gleiche Moleküle in wenig Eisessig und erwärmt kurze Zeit. Es treten keine roten Dämpfe auf. Beim Erkalten scheidet sich die Triverbindung direkt aus.

Diese letzte Bildungsweise ist noch mehr als die anderen geeignet, Zweifel aufkommen zu lassen, ob die Verbindung überhaupt der oben erwähnten Zusammensetzung entspricht, oder ob sie nicht vielmehr ein tertiäres Amid ist, das sich auf die zuletzt beschriebene Weise nach der Gleichung bildet:

$$[C_6H_4(CH_3)SO_2]_2NOH + C_6H_4(CH_3)SO_2H = [C_6H_4(CH_3)SO_2]_3N + H_2O.$$

Diese Annahme würde überhaupt die Bildung der Triverbindung aus der Diverbindung und aus Sulfinsäure direkt viel einfacher erscheinen lassen. Es kämen dann nur folgende Gleichungen in Betracht:

$$4\,C_6H_4(CH_3)SO_2H + N_2O_3 = 2[C_6H_4(CH_3)SO_2]_2NOH + H_2O$$
$$6\,[C_6H_4(CH_3)SO_2]_2NOH = 4[C_6H_4(CH_3)SO_2]_3N + N_2O_3 + 3H_2O$$
$$6\,C_6H_4(CH_3)SO_2H + N_2O_3 = 2[C_6H_4(CH_3)SO_2]_3N + 3\,H_2O,$$

während andrerseits die Reaktion so kompliziert verlaufen würde, dass ich keine Gleichungen dafür aufstellen möchte.

Leider lässt sich diese Frage nicht durch die Analyse entscheiden, wie aus den folgenden Angaben hervorgeht:

0,1368 gr Substanz gaben 0,2585 gr CO_2 und 0,0632 gr H_2O entsprechend 51,54 % C und 5,13 % H.

0,1908 gr Substanz gaben 0,360 gr CO_2 und 0,0809 gr H_2O entsprechend 51,46 % C und 4,71 % H.

0,1872 gr Substanz gaben 0,354 gr CO_2 und 0,08275 gr H_2O entsprechend 51,57 % C und 4,92 % H.

0,1790 gr Substanz gaben 0,3389 gr CO_2 und 0,073 gr H_2O entsprechend 51,64 % C und 4,53 % H.

0,30375 gr Substanz gaben 8,0 ccm N bei 9° und 766 mm entsprechend 3,19 % N.

0,4002 gr Substanz gaben 9,9 ccm N bei 11° und 756 mm entsprechend 2,93 % N.

0,2703 gr Substanz gaben 7,4 ccm N bei 14° und 745 mm entsprechend 3,16 % N.

0,53225 gr Substanz gaben 12,7 ccm N bei 11° und 764 mm entsprechend 2,86 % N.

0,218 gr Substanz gaben 0,317 gr $BaSO_4$ entsprechend 20,01 % S.

0,2355 gr Substanz gaben 0,3417 gr $BaSO_4$ entsprechend 19,96 % S.

	Berechnet für			
I.	$[C_6H_4(CH_3)SO_2]_3N$		II. $[C_6H_4(CH_3)SO_2]_3NO$	
C	52,61 %		50,91 %	
H	4,33		4,25	
N	2,92		2,08	
S	20,04		19,39	
	Gefunden			
51,54 %	51,46	51,57	51,64	
5,13	4,71	4,92	4,53	
3,19	2,93	3,16	2,86	
20,01	19,96	—	—	

Wie man sieht, stimmt der Kohlenstoff besser auf II, während alle anderen Bestandteile auf I stimmen. Ich möchte hierzu noch erwähnen, dass ich nie bei Verbrennungen regelmässig 0,6—0,7 % C zuviel gefunden habe, während es bei sehr schwer verbrennenden Körpern vorkommt, dass man selbst 1—2 % C zu wenig findet. Ein solcher Fall scheint hier vorzuliegen.

Da die Frage also auf diese Art nicht beantwortet werden konnte, wurde versucht, die Triverbindung aus der Diverbindung durch Einwirkung von p-Toluolsulfonchlorid darzustellen, da anzunehmen war, dass hierbei sicher nur das Wasserstoffatom in Reaktion treten könne.

Um zunächst zu prüfen, ob die Diverbindung überhaupt mit Säurechloriden reagiere, wurde sie direkt mit Essigsäureanhydrid erwärmt. Ehe jedoch vollständige Lösung eingetreten war, bei noch ziemlich niederer Temperatur traten rote Dämpfe auf, und beim Erkalten krystallisierte die Triverbindung aus. Der Versuch zeigte also, dass man höhere Temperaturen zu vermeiden habe. Die Diverbindung wurde deshalb nach der Schotten-Baumannschen Reaktion in der Kälte

mit Benzoylchlorid behandelt. Zu diesem Zwecke wurde sie mit Wasser und Benzoylchlorid gemischt und dann Pottaschelösung hinzugefügt. Die Diverbindung geht in Lösung, und nach einiger Zeit scheidet sich ein Körper aus, der, aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert, bei 186° schmilzt.

0,2015 gr Substanz gaben 0,4185 gr CO_2 und 0,089 gr H_2O entsprechend 56,64 % C und 4,90 % H.

0,2205 gr Substanz gaben 6,4 ccm N bei 19° und 744 mm entsprechend 3,25 % N.

Berechnet für $[C_6H_4(CH_3)SO_2]_2NOCOC_6H_5$	Gefunden
C 56,63 %	56,64 %
H 4,27	4,90
N 3,15	3,25

Um ganz sicher zu sein, dass sich wirklich der Benzoësäureester der Diverbindung gebildet hat, da der Schmelzpunkt dem der Triverbindung so verdächtig nahe liegt, wurde der Körper verseift. In wässrigem Kali löst er sich selbst bei langem Erhitzen nicht auf, doch lässt er sich durch Kochen mit alkoholischem Kali leicht verseifen. Die klare Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt, und die Benzoësäure mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat mit Soda neutralisiert und eingeengt, lässt dann beim Ansäuern Krystalle fallen, die durch Geruch und Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 118° als Benzoësäure erkannt wurden, welche bei 120° schmilzt.

Da dieser Versuch die Ersetzbarkeit des Wasserstoffatoms der Diverbindung durch Säureradikale beweist, wurde versucht, dasselbe durch den Rest des p-Toluolsulfonchlorids zu ersetzen. Dieses Chlorid ist jedoch fest, und lässt sich daher die Schotten-Baumannsche Reaktion in wässriger Lösung nicht ausführen, wenn man nicht so hoch erwärmt, dass das Chlorid schmilzt. Eine so hohe Erwärmung sollte jedoch vermieden werden. Es wurde daher die modifizierte Reaktion in Pyridin angewendet. Man löst die Diverbindung in Pyridin und giebt eine Pyridinlösung von p-Toluolsulfonchlorid hinzu. Es tritt dabei Erwärmung auf und der Geruch nach salpetriger Säure. Nach einiger Zeit wird die klare Lösung in Wasser gegossen. Durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wird das ausgeschiedene Pyridin gelöst, und es bleibt ein fester Körper, der

durch Krystallisation aus Alkohol, worin er sehr schwer löslich ist, gereinigt wird. Schmelzpunkt 184°. Es hatte sich also die Triverbindung gebildet, doch kann diese Bildung die von Königs angenommene Zusammensetzung der Verbindung nicht beweisen, da dabei keine salpetrige Säure auftreten dürfte. Im Gegenteil spricht die Entwicklung der salpetrigen Säure für meine Annahme, nach welcher der Körper ein Atom Sauerstoff weniger enthält.

Da es immerhin möglich schien, dass man anstatt von der Diverbindung von der Monoverbindung ausgehend zu dem gewünschten Ziele gelangt, wurde versucht, diese auf Säurechloride reagieren zu lassen.

Erhitzt man die Monoverbindung mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, so tritt vollkommene Lösung ein. Verdampft man hierauf unter Zusatz von Alkohol zur Trockne, und krystallisiert aus Chloroform-Petroläther um, so erhält man einen Körper, der bei 148° schmilzt und sich auch sonst als die unveränderte Monoverbindung erweist.

Da also direkt ein Ersatz der Wasserstoffatome nicht möglich war, wurde die Hydroxamsäure nach der Schotten-Baumannschen Reaktion in wässriger Lösung mit Benzoylchlorid und Pottasche behandelt. Nach einiger Zeit schied sich ein Körper ab, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 120° schmolz. Die Analyse bestätigte, dass sich Dibenzoylmonoparatolylsulfhydroxamsäure gebildet hatte.

0,2057 gr Substanz gaben 0,48075 gr CO_2 und 0,0834 gr H_2O entsprechend 63,74 % C und 4,50 % H.

0,1411 gr Substanz gaben 4,6 ccm N bei 15° und 750 mm entsprechend 3,77 % N.

Berechnet für $C_6H_4(CH_3)SO_2NO(COC_6H_5)_2$	Gefunden
C 63,80 %	63,74 %
H 4,30	4,50
N 3,54	3,77

Es sind demnach alle beide Wasserstoffatome der Monoparatolylsulfhydroxamsäure leicht durch Säureradikale ersetzbar, und es ist kein Grund vorhanden, warum nicht auch der Rest des p-Toluolsulfonchlorids eintreten sollte.

Da die Monotolylsulfhydroxamsäure gegen geringe Erwärmung etwas beständiger zu sein scheint, als die Di-

verbindung, wurde versucht, die Reaktion mit geschmolzenem Sulfonchlorid auszuführen. Es wurde wieder die Monoverbindung in wässriger Lösung mit p-Toluolsulfonchlorid und Pottasche behandelt, und die Temperatur so gehalten, dass das Chlorid flüssig blieb (ca. 70°), aber dass auch jede zu grosse Erwärmung vermieden wurde. Es scheidet sich ein Körper aus, der in Alkohol und den meisten anderen Lösungsmitteln sehr schwer, leichter in Aceton löslich ist. Er zersetzt sich, ohne eigentlich zu schmelzen bei ca. 210° unter vollständiger Schwarzfärbung. Der Körper ist stickstofffrei.

0,1925 gr Substanz gaben 0,28995 gr $BaSO_4$ entsprechend 20,72 % S.

0,18525 gr Substanz gaben 0,37025 gr CO_2 und 0,0793 gr H_2O entsprechend 54,51 % C und 4,76 % H.

0,1566 gr Substanz gaben 0,3125 gr CO_2 und 0,0655 gr H_2O entsprechend 54,42 % C und 4,65 % H.

Die Analyse stimmt auf eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_4(CH_3)SO_2 . SO_2(CH_3)C_6H_4$:

Berechnet	Gefunden		
C 54,19 %	54,51 %	54,42	—
H 4,52	4,76	4,65	—
S 20,65	—	—	20,72

Da ich denselben Körper im zweiten Teile meiner Arbeit aber zeitlich früher auf ganz anderem Wege erhalten habe, will ich ihn erst an der betreffenden Stelle näher beschreiben, ebenso die Reaktionen, die ich mit ihm gemacht habe[1]).

Diese merkwürdige Umsetzung lässt sich nur dadurch erklären, dass schon durch die Erwärmung auf 70° die Monoverbindung zerlegt, und sie dann durch das Sulfonchlorid in obige Verbindung umgesetzt worden ist.

Um jede Temperaturerhöhung zu vermeiden, wurde die Monotolylsulfhydroxamsäure in Pyridin gelöst und dazu eine Lösung von p-Toluolsulfonchlorid in Pyridin gegeben. Da hierbei stets eine geringe Selbsterwärmung eintrat, wurde ein anderer Versuch in ätherischer Lösung mit fester Pottasche angesetzt. In beiden Fällen war nach kurzer Zeit deutlicher Geruch nach salpetriger Säure zu bemerken, und es resultierte die Triverbindung. Der auftretenden salpetrigen Säure wegen ist auch

[1]) Vergleiche die Oxydation des p-Tolylsulfonmethylalkohols Seite 24.

durch diese Bildungsweise die Zusammensetzung der Triverbindung nicht bewiesen.

Noch eine andere, wenn auch unbeabsichtigte Bildung der Triverbindung gehört hierher. Ich habe in der Einleitung bemerkt, dass von der Diverbindung noch eine isomere Form theoretisch möglich sei. Um diese zu erhalten, ging ich aus von dem Natriumsalze der Monoverbindung, indem ich annahm, dass, falls die Monoverbindung eine Hydroxylgruppe enthält, das Natrium am Sauerstoff gebunden sei. Setzt man nun das Natriumsalz mit Sulfonchlorid um, so war zu erwarten, dass nicht beide Sulfinsäurereste am Stickstoff sitzen, wie dies der Bildungsweise nach in der Diverbindung angenommen werden muss.

Löst man p-Toluolsulfonchlorid in Benzol und giebt dazu die berechnete Menge Monoparatolylsulfhydroxamsaures Natron fest hinzu, so tritt in der Kälte überhaupt keine Umsetzung ein. Schon bei geringem Erwärmen beginnt eine Reaktion, gleichzeitig aber auch Gasentwicklung und zwar Entwicklung von salpetriger Säure. Die Lösung wurde abgedunstet und aus dem Rückstand konnte die Triverbindung, Schmelzpunkt 184°, isoliert werden. Es wär also nicht möglich, auf diesem Wege zu einer isomeren Diverbindung zu gelangen.

Da wir aus allen diesen Versuchen gesehen haben, auf wie verschiedene Weise die Triverbindung entsteht, möchte ich noch einmal zusammenfassen, was für oder gegen jede der beiden aufgestellten Formeln spricht.

Die Analyse kann hier nicht entscheiden, wie ich schon oben erwähnt habe, doch halte ich bei sehr schwer verbrennbaren Körpern die Stickstoffbestimmung für genauer als die Verbrennung, da man bei dieser nie sicher ist, ob wirklich alles verbrannt ist, während doch der Stickstoff von allen Körpern ziemlich leicht abgegeben wird.

Schon bei der Darstellung der Triverbindung habe ich hervorgehoben, dass ihre Bildung aus Sulfinsäure und salpetriger Säure viel einfacher zu erklären ist, wenn man die sauerstoffärmere Verbindung annimmt.

Dasselbe gilt für die Bildung aus der Diverbindung entweder für sich allein oder mit Sulfinsäure.

Ganz entschieden gegen die sauerstoffreichere Verbindung aber spricht die Entstehung aus Mono- oder Diverbindung mit Sulfonchlorid unter Entwicklung von salpetriger Säure. Selbst

wenn der Triverbindung nicht die tertiäre Amidform zukommt, was ich nicht beweisen konnte, so schliesst doch das Auftreten der Stickoxyde die Zusammensetzung aus, welche die Triverbindung als Hydroxylaminderivat haben müsste.

Vergleicht man die beiden Verbindungen $[C_6H_4(CH_3)SO_2]_3NO$ und $[C_6H_4(CH_3)SO_2]_3N$ in Bezug auf ihre Beständigkeit gegen Alkalien, so sieht man, dass die erstere ziemlich leicht zersetzt werden sollte, besonders wenn man dreiwertigen Stickstoff annimmt, während die zweite Verbindung verhältnismässig schwer angreifbar sein würde. Dem entspricht auch das Verhalten der Triverbindung. In wässrigem Alkali ist sie selbst bei anhaltendem Kochen nicht löslich, und auch mit alkoholischem Kali muss man längere Zeit erhitzen, ehe sie vollständig gelöst wird und auf Zusatz von Wasser nicht wieder ausfällt.

Noch eine Beziehung der Mono-, Di- und Triverbindung zu einander kommt hier, wenn auch nicht in sehr hohem Masse, in Betracht; ich meine die Schmelzpunktsunregelmässigkeit. Bei den entsprechenden Verbindungen der Benzolsulfinsäure ist ein Fallen der Schmelzpunkte von der Monoverbindung zur Triverbindung zu bemerken. Die Monoverbindung schmilzt bei 126°, die Diverbindung bei 109° und die Triverbindung bei 98,5°. Bei den entsprechenden Toluolverbindungen liegt zwar der Schmelzpunkt der Diverbindung auch niedriger als der der Monoverbindung, dafür schmilzt aber die Triverbindung, die analog der Tribenzsulfhydroxamsäure bei etwa 115° schmelzen müsste, bei 184°. Wenn dieser Unregelmässigkeit auch keine zu grosse Bedeutung beigelegt werden darf, da dergleichen auch sonst vorkommt, so darf man sie meiner Ansicht nach aber auch nicht ganz vernachlässigen.

Das Endergebnis dieser Zusammenstellung ist, dass fast alle Punkte dagegen sprechen, dass die Triverbindung nach der von Königs aufgestellten Formel zusammengesetzt ist. Ob ihr die Formel des Triparatolylsulfonamids zukommt oder eine andere, kann ich nicht entscheiden. Man müsste dazu einmal das Tritolylsulfonamid auf anderem Wege darstellen, was mir bis jetzt bei meinen Versuchen, bei denen ich vom p-Tolylsulfonamid ausging, nicht gelungen ist.

Einwirkung von Formaldehyd auf Paratoluolsulfinsäure.

Wiederholt ist von verschiedenen Forschern, unter anderen von Königs und Otto, darauf hingewiesen worden, dass die Sulfinsäuren und Sulfone in naher Beziehung stehen zu den Aldehyden und Ketonen, d. h. dass die $=SO_2$ Gruppe der $=CO$ Gruppe entspricht; und dies ist mit vielen Beispielen belegt worden. Eine der interessantesten Reaktionen der Aldehyde ist nun die sogenannte Aldolkondensation, d. h. der Zusammentritt zweier Moleküle Aldehyd unter Herstellung einer neuen Kohlenstoffbindung. Wenn es nun auch schon lange bekannt war, dass sich Sulfinsäure nicht in diesem Sinne kondensieren lässt, sondern dass sie sich in andere Produkte zersetzt, so lag es doch nahe zu versuchen, ob sich die Sulfinsäure nicht mit einem anderen Aldehyd in der Art vereinigen lässt, dass zwei Moleküle zusammentreten, und dass das Wasserstoffatom der Sulfinsäure an den Sauerstoff des Aldehyds wandert. In diesem Sinne wurde versucht, Formaldehyd als einfachsten und reaktionsfähigsten Aldehyd auf Sulfinsäure einwirken zu lassen, und der Versuch zeigte, dass wirklich eine Kondensation in obigem Sinne eintrat.

Paratolylsulfonmethylalkohol.

Löst man 30 gr Paratoluolsulfinsäure in 20 gr käuflichem, 40 %igem Formaldehyd in der Wärme auf, so erstarrt die

ganze Masse beim Erkalten zu einem Krystallkuchen. Hat man nicht ganz reine Sulfinsäure angewendet, so befördert ein Zusatz von starker Salzsäure die Kondensation. Die Krystallmasse wurde abgepresst, durch Waschen mit kaltem Wasser von anhaftendem Formaldehyd befreit und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt die Verbindung, die ich der Kürze halber mit A. bezeichnen will, bei 90°. Sie ist löslich in Benzol, Äther, heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Chloroform, nicht in Petroläther. Die Verbindung, die saure Eigenschaften zeigt, wird leicht in ihre Bestandteile zerlegt. Durch Alkalien wird sie schon in der Kälte gespalten, beim Erhitzen an der Luft und beim Kochen mit Wasser tritt der Geruch nach Formaldehyd auf.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,15935 gr Substanz gaben 0,30175 gr CO_2 und 0,08125 gr H_2O
entsprechend 51,64 % C und 5,67 % H

0,16175 gr Substanz gaben 0,307 gr CO_2 und 0,08625 gr H_2O
entsprechend 51,76 % C und 5,92 % H.

0,20235 gr Substanz gaben 0,25775 gr $BaSO_4$ entsprechend 17,52 % S.

Dies stimmt auf die Verbindung $C_6H_4(CH_3)SO_2CH_2(OH)$:

	Berechnet	Gefunden		
C	51,61 %	51,64 %	51,76 %	—
H	5,39	5,67	5,92	—
S	17,20	—	—	17,52

Der Körper ist ein gemischtes Sulfon und nach dem Beispiele von Otto [1]) als Paratolylsulfonmethylalkohol zu bezeichnen.

Ist diese Bezeichnung richtig, so enthält die Verbindung eine alkoholische Hydroxylgruppe, die als solche reagieren muss.

Acetylderivat.

Gleiche Teile von A. und Essigsäureanhydrid werden zusammen kurze Zeit zum Sieden erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten scheiden sich reichlich Krystalle aus, die am besten aus Alkohol umkrystallisiert werden. Sie schmelzen dann bei 78°.

[1]) J. f. pr. Ch 30. 188.

0,140 gr Substanz gaben 0,26835 gr CO_2 und 0,06875 gr H_2O entsprechend 52,28 % C und 5,46 % H.

0,1456 gr Substanz gaben 0,2805 gr CO_2 und 0,075 gr H_2O entsprechend 52,54 % C und 5,72 % H.

Berechnet für $C_6H_4(CH_3)SO_2CH_2(OCOCH_3)$	Gefunden	
C 52,63 %	52,28	52,54
H 5,26	5,46	5,72

Chlorid.

Hat der Tolylsulfonmethylalkohol wirklich die Eigenschaften eines gewöhnlichen Alkohols, so muss sich die Hydroxylgruppe leicht durch Chlor ersetzen lassen.

Zu einer Lösung von 10 gr A. in Chloroform werden nach und nach 11,2 gr Phosphorpentachlorid hinzugefügt. Ist alles eingetragen, so erwärmt man einige Zeit auf dem Wasserbade, um das Chloroform zu vertreiben. Hierauf giesst man die ganze Masse in Wasser, wo sie meist nur sehr langsam erstarrt. Man nimmt entweder mit Alkohol auf oder mit Aceton-Äther und krystallisiert zuletzt aus Benzol um. Schmelzpunkt 146°. Da selbst nach sechs- bis siebenmaligem Umkrystallisieren der Körper nicht ohne Rückstand verbrannte, wurde auf Phosphor geprüft. Hierzu wurde eine Probe mit Salpeter geschmolzen, mit Wasser aufgenommen und mit molybdänsaurem Ammon versetzt. Da ein sehr reichlicher Niederschlag von Phosphormolybdänsaurem Ammon entstand, lag die Vermutung nahe, dass sich ein Phosphorsäureester gebildet habe. Die Verbindung, die ausserordentlich schwer verbrennt, gab bei der Analyse folgende Werte:

0,126 gr Substanz gaben 0,2195 gr CO_2 und 0,059 gr H_2O entsprechend 47,51 % C und 5,20 % H.

0,128 gr Substanz gaben 0,22475 gr CO_2 und 0,0535 gr H_2O entsprechend 47,88 % C und 4,64 % H.

0,2165 gr Substanz gaben 0,0415 gr $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 5,33 % P.

0,2225 gr Substanz gaben 0,04075 gr $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 5,10 % P.

0,219 gr Substanz gaben 0,256 gr $BaSO_4$ entsprechend 16,08 % S.

Es hat sich also ein normaler Phosphorsäureester gebildet von der Formel $[C_6H_4(CH_3)SO_2CH_2O]_3PO$.

	Berechnet		Gefunden		
C	47,84 %	47,51 %	47,88	—	—
H	4,48	5,20	4,64	—	—
P	5,15	—	—	—	5,33	5,10
S	15,94	—	—	16,08	—	—

Merkwürdigerweise verläuft die Reaktion ganz glatt und fast quantitativ, und es gelang nicht, die geringe Menge Chlorid, die theoretisch entstehen muss, zu isolieren.

Wenn auch aus dieser Esterbildung ebenso sicher auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe geschlossen werden kann, als wenn Chlor eingetreten wäre, so wurde doch noch versucht, das Chlorid auf andere Weise darzustellen, um eventuell zu dem von Otto [1]) auf anderem Wege dargestellten Chlorid vom Schmelzpunkt 84° zu gelangen, und dadurch die Verbindung noch näher zu charakterisieren. Otto giebt an [2]), dass er aus dem entsprechenden Derivat des Äthylalkohols ein Chlorid erhalten habe durch Einschliessen mit starker Salzsäure bei 150°.

5 gr des A. wurden mit einem Überschuss von 40 %iger Salzsäure acht Stunden lang auf 150° erhitzt, eine zweite Probe nur vier Stunden auf dieselbe Temperatur. Es war vollständige Zersetzung eingetreten, und konnte kein charakterisierter Körper isoliert werden. Es wurde nun eine Probe nur auf 130° vier Stunden lang erhitzt. Der Inhalt der Röhre war hell geblieben, doch zeigte es sich, dass überhaupt keine Einwirkung stattgefunden hatte.

Da die Temperaturen zu nahe liegen, als dass man im Schiessofen eine Mitteltemperatur sicher einhalten kann, mussten die Versuche in dieser Richtung aufgegeben werden, und es wurde nur noch versucht, unter Wasserausschluss Salzsäuregas auf die geschmolzene Verbindung einwirken zu lassen.

5 gr von A. wurden in ein passend gebogenes Glasrohr gebracht und trockenes Salzsäuregas darüber geleitet. Nach Verdrängung der Luft wurde die Verbindung im Wasserbade geschmolzen. Nachdem so die Salzsäure noch eine halbe Stunde eingewirkt hatte, wurde der flüssige Inhalt ausgegossen. Derselbe roch stark nach Formaldehyd und Sulfonchlorid, war

---

[1]) J. f. pr. Ch. 40. 528.
[2]) J. f. pr. Ch. 30. 198.

jedoch nur zum ganz geringen Teile vollständig zersetzt, während das Übrige unverändert war.

Da es leider auch so nicht gelang, Chlor einzuführen, mussten die Versuche aufgegeben werden.

Einwirkung von Ammoniak.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten des Tolylsulfonmethylalkohols gegen Ammoniak. Löst man denselben in wässrigem Ammoniak, worin er leicht löslich ist, und giesst nach einigem Stehen die filtrierte Lösung in verdünnte Salzsäure, so scheidet sich ein Körper aus, der stickstoffhaltig ist, und nach wiederholtem Umkrystallisieren nicht ganz scharf bei 158—160° schmilzt.

0,14925 gr Substanz gaben 0,2974 gr CO_2 und 0,080 gr H_2O entsprechend 54,34 % C und 5,96 % H.

0,13525 gr Substanz gaben 0,26955 gr CO_2 und 0,06725 gr H_2O entsprechend 54,35 % C und 5,52 % H.

0,178 gr Substanz gaben 6,1 ccm N bei 10,5° und 763 mm entsprechend 4,11 % N.

0,164 gr Substanz gaben 0,218 gr $BaSo_4$ entsprechend 18,28 % S.

Berechnet man aus diesen Werten eine Formel, so findet man, dass sich unter Wasseraustritt ein imidartiger Körper gebildet hat von der Zusammensetzung $[C_6H_4(CH_3)SO_2CH_2]_2NH$ d. i. Diparatolylsulfondimethylamin.

	Berechnet	Gefunden			
C	54,39 %	54,34 %	54,35	—	—
H	5,38	5,96	5,52	—	—
N	3,97	—	—	4,11	—
S	18,13	—	—	—	18,28

Dass diese Verbindung wirklich noch den Rest des Formaldehyds enthält, wurde dadurch nachgewiesen, dass sie nach dem Verseifen mit Natronlauge ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung reduzierte.

Lässt man Ammoniak unter Ausschluss von Wasser auf den Tolylsulfonmethylalkohol wirken, d. h. löst man ihn in Äther und giebt alkoholisches Ammoniak hinzu, oder leitet es als Gas ein, so scheidet sich ein Körper aus, der fast doppelt

so viel Stickstoff enthält, als der eben beschriebene. Er schmilzt bei 167°. Löst man diese Verbindung in wenig Wasser und giebt Salzsäure hinzu, so fallen weisse Blättchen, die bei 89—90° schmelzen. Es hat sich also nicht das Ammonsalz der vorigen Verbindung gebildet.

0,1646 gr Substanz gaben 11,6 ccm N bei 13° und 746 mm entsprechend 8,17 % N.

0,17075 gr Substanz gaben 12,0 ccm N bei 17° und 761 mm entsprechend 8,13 % N.

Die Stickstoffbestimmung stimmt auf p-Toluolsulfinsaures Ammon, berechnet 8,09 % N. Um sicher zu sein, dass sich wirklich das sulfinsaure Ammon gebildet hatte, dessen Schmelzpunkt zu 176° angegeben wird, wurde es in das Silbersalz übergeführt. Hierzu wurde der Körper in Wasser gelöst und Silbernitrat hinzugegeben, es scheidet sich ein Niederschlag aus, der aus heissem Wasser krystallisierte. Die Analyse zeigte, dass es das p-Toluolsulfinsaure Silber war.

0,19775 gr Substanz gaben 0,08175 gr Ag entsprechend 41,34 % Ag.
Berechnet 41,07 % Ag. Gefunden 41,34 % Ag.

Da die Bildung des sulfinsauren Salzes sehr auffallend war, man hätte doch mindestens das Ammonsalz der Ausgangsverbindung erwarten sollen, wurde versucht, das Silbersalz des Tolylsulfonmethylalkohols darzustellen. Löst man den A. in Wasser und fügt Silbernitrat hinzu, so krystallisiert ein Körper in feinen Nädelchen, die sich aus warmem Wasser umkrystallisieren lassen.

0,24675 gr Substanz gaben 0,101 gr Ag entsprechend 40,93 % Ag.
0,29475 gr Substanz gaben 0,12075 gr Ag entsprechend 40,97 % Ag.

Dies stimmt wieder auf p-Toluolsulfinsaures Silber. Dass sich das Salz nicht etwa durch das Umkrystallisieren zersetzt hatte, wurde dadurch nachgewiesen, dass die erste Mutterlauge alkalische Silberlösung reduzierte, was die von der Krystallisation bleibende nicht that.

Um ganz sicher zu sein, dass sich bei dieser merkwürdigen Umsetzung wirklich sulfinsaures Silber gebildet habe, und dass nicht etwa ein Analysenfehler vorliege, wurde das Salz mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung kurze Zeit gekocht, dann das Jodsilber abfiltriert und die Lösung zur Trockne gedampft.

Der Rückstand zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 86—87°. Die Analyse ergab:

0,1675 gr Substanz gaben 0,34535 gr CO_2 und 0,093 gr H_2O entsprechend 56,23 % C und 6,17 % H.

Es hatte sich also das Methyl-p-Tolylsulfon vom Schmelzpunkt 86—87° gebildet.

Berechnet	Gefunden
C 56,47 %	56,23 %
H 5,88	6,17

Dies kann sich unter den vorliegenden Bedingungen nur aus p-Toluolsulfinsaurem Silber gebildet haben.

Da nun die Frage interessant schien, ob sich Silbernitrat abweichend von anderen Metallsalzen verhält, oder ob A. überhaupt keine Salze bildet, wurde eine verdünnt alkoholische Lösung von A. mit wässriger Kupferacetatlösung versetzt. Es scheidet sich ein hellgrün gefärbter Körper ab, der aus Wasser umkrystallisiert wurde. Beim Erhitzen auf 110° verliert er Krystallwasser, und nimmt dann eine gelbe Farbe an.

0,3669 gr Substanz gaben 0,06875 gr CuO entsprechend 14,96 % Cu.
0,4205 gr Substanz gaben 0,0785 gr CuO entsprechend 14,90 % Cu.
0,561 gr Substanz verloren 0,071 gr H_2O entsprechend 12,65 % H_2O oder 3 Mol. H_2O.

Es hat sich das p-Toluolsulfinsaure Kupfer + 3 H_2O gebildet.

Berechnet	Gefunden		
Cu 14,75 %	14,96 %	14,90	—
H_2O 12,63 %	—	—	12,65

Der abgespaltene Formaldehyd lässt sich auch hier leicht dadurch nachweisen, dass die Mutterlauge alkalische Silberlösung unter Spiegelbildung reduziert, während die Lösung des reinen Salzes unter gleichen Bedingungen nicht reduzierend wirkt.

Einwirkung von Anilin.

Das merkwürdige Verhalten des Ammoniaks legte es nahe, zu untersuchen, wie ein primäres Amin z. B. Anilin auf den Tolylsulfonmethylalkohol reagiert. Löst man den A. in Äther,

und giebt Anilin in geringem Überschuss hinzu, so scheiden sich nach kurzer Zeit schöne, schwach gelblich gefärbte Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 137° schmelzen.

0,1385 gr Substanz gaben 0,3277 gr CO_2 und 0,0721 gr H_2O entsprechend 64,53 % C und 5,78 % H.

0,1815 gr Substanz gaben 0,428 gr CO_2 und 0,09675 gr H_2O entsprechend 64,31 % C und 5,92 % H.

0,13465 gr Substanz gaben 6,6 ccm N bei 13° und 750 mm entsprechend 5,71 % N.

0,2203 gr Substanz gaben 10,9 ccm N bei 13° und 738 mm entsprechend 5,67 % N.

Diese Resultate zeigen, dass sich unter Wasseraustritt ein Anilid gebildet hat von der Zusammensetzung

$$C_6H_4(CH_3)SO_2CH_2NH(C_6H_5)$$

d. i. p-Tolylsulfonmethylanilin.

Berechnet		Gefunden		
C 64,37 %	64,53 %	64,31	—	—
H 5,75	5,78	5,92	—	—
N 5,36	—	—	5,71	5,67

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Da der p-Tolylsulfonmethylalkohol die Gruppe $-CH_2(OH)$ enthält, so war anzunehmen, dass er sich wie alle primären Alkohole leicht zur Säure oxydieren lassen musste. Dies wurde mit Kaliumpermanganat versucht, weil man damit nicht zu erwärmen braucht, um zu entfärben, wie ein Vorversuch ergeben hatte. Löst man den Tolylsulfonmethylalkohol in Wasser und säuert mit Schwefelsäure an, oder löst man ihn direkt in Eisessig, und giebt man dann Kaliumpermanganatlösung hinzu, so tritt sofort Entfärbung ein, und es scheidet sich ein weisser Niederschlag aus. Hat man soviel Permanganat zugegeben, dass $^1/_2$ Atom Sauertoff auf 1 Molekül von A. kommt, so wird zwar bei weiterem Zusatz von Permanganat auch noch sofort entfärbt, es scheidet sich aber ein brauner Manganniederschlag aus, der nicht wieder in Lösung geht.

Der zuerst ausgeschiedene weisse Körper, dessen Menge höchstens $^1/_{10}$ des angewendeten A. beträgt, wurde abfiltriert und aus Aceton umkrystallisiert, da er in Alkohol und den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln garnicht oder nur sehr schwer löslich ist. Er zersetzt sich, ohne eigentlich zu schmelzen, bei ca. 210° unter vollkommener Schwarzfärbung.

0,1628 gr Substanz gaben 0,324 gr CO_2 und 0,0665 gr H_2O entsprechend 54,28 % C und 4,54 % H.

0,1387 gr Substanz gaben 0,2755 gr CO_2 und 0,0585 gr H_2O entsprechend 54,17 % C und 4,69 % H.

0,2075 gr Substanz gaben 0,313 gr $BaSO_4$ entsprechend 20,75 % S.

Dies entspricht dem Diparatolyldisulfon von der Zusammensetzung $C_6H_4(CH_3)SO_2—SO_2(CH_3)C_6H_4$.

Berechnet		Gefunden	
C 54,19 %	54,28 %	54,17	—
H 4,52	4,54	4,69	—
S 20,65	—	—	20,75

Der Körper ist demnach identisch mit dem, welchen ich auf ganz anderem Wege im ersten Teile meiner Arbeit erhalten habe[1]).

Das Ditolyldisulfon ist ziemlich beständig gegen wässrige Alkalien, doch wird es beim Kochen mit alkoholischem Kali zersetzt. Die Untersuchung der entstehenden Zersetzungsprodukte bietet insofern einige Schwierigkeit, als der Nachweis der dabei entstehenden Sulfinsäure schwer zu führen ist, da dieselbe auch in ihren Salzen ziemlich unbeständig zu sein scheint. Um wenigstens nicht von vornherein Sulfinsäure neben Sulfonsäure zu erhalten, wie dies bei der Spaltung mit Natronlauge zu erwarten war, wurde der Körper drei Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak auf 130° erhitzt. Falls die oben aufgestellte Formel richtig ist, muss hierbei p-Toluolsulfinsaures Ammon und p-Toluolsulfonamid entstehen. Die gesamte Menge war in dem alkoholischen Ammoniak gelöst, weshalb zuerst zur Trockne eingedampft wurde, wobei zugleich das überschüssige Ammoniak fortging.

Ein Teil des Rückstandes wurde in wenig warmem Wasser gelöst; beim Erkalten schieden sich Krystalle aus, die noch-

[1]) Vergleiche Seite 13.

mals umkrystallisiert bei 135° schmolzen, und sich dadurch als p-Toluolsulfonamid (F. P. 137°) erwiesen.

Übergiesst man den anderen Teil des Rückstandes mit Natronlauge, so tritt Ammoniakentwicklung auf, was auf die Anwesenheit eines Ammonsalzes schliessen lässt. Um die Säure desselben zu isolieren, wurde die wässrige Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei der ziemlich starken Verdünnung wegen nur eine Trübung entstand. Es wurde daher mit Äther ausgeschüttelt. Daraus, dass ziemlich viel im Äther gelöst war, konnte schon auf Sulfinsäure geschlossen werden. Der Schmelzpunkt war nicht sehr scharf und lag bei circa 80°. Schon nach kurzem Aufbewahren im Exsiccator war eine Zersetzung eingetreten, da sich dann nur noch ein Teil in Wasser löste; das Übrige war wahrscheinlich p-Toluoldisulfoxyd. Wenn also die p-Toluolsulfinsäure direkt nicht sicher nachgewiesen werden konnte, so sprechen doch alle Anzeichen dafür, dass sie sich neben p-Toluolsulfonamid gebildet hatte.

Leichter als die mit Ammoniak lassen sich die mit Phenylhydrazin erhaltenen Zersetzungsprodukte untersuchen. Es sollte hierbei p-Toluolsulfinsaures Phenylhydrazin neben p-Toluolsulfazid entstehen, wenn nicht letzteres in statu nascendi durch überschüssiges Phenylhydrazin in das sulfinsaure Salz reduziert wird.

Erwärmt man das Disulfon mit Phenylhydrazin, so tritt Lösung und starke Gasentwicklung ein, die noch fortdauert, wenn man bei zu zeitigem Abkühlen das ausgeschiedene Reaktionsprodukt mit Äther übergiesst. Zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins wurde mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 161—162°.

0,1418 gr Substanz gaben 13,7 ccm N bei 21° und 750 mm entsprechend 10,85 % N.

Berechnet für $C_6H_4(CH_3)SO_2H.H_2N-NH.C_6H_5$	Gefunden
N 10,67 %	10,85 %

Da sowohl der Schmelzpunkt als auch der Stickstoffgehalt der beiden möglichen Verbindungen sehr nahe liegen, kann man sie an diesen nicht unterscheiden. Es wurde daher das Verhalten gegen Natronlauge untersucht. Das Rohprodukt ist in Wasser unlöslich, löst sich aber auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge sofort vollständig auf. Dadurch ist bewiesen, dass

sich nur p-Toluolsulfinsaures Phenylhydrazin gebildet hatte und nicht das Sulfazid, das in verdünnter Natronlauge ganz unlöslich ist.

Da bei der Spaltung des Disulfons mit Ammoniak das Sulfonamid entstanden war, im anderen Falle aber das entsprechende Sulfazid nicht nachgewiesen werden konnte, so muss die schon oben angedeutete Reduktion des Sulfazids in sulfinsaures Salz angenommen werden, was durch die beobachtete Gasentwicklung an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Diese beiden Umsetzungen zusammen mit den Ergebnissen der Analyse lassen wohl kaum noch einen Zweifel zu, dass der bei der Oxydation zuerst ausfallende Körper das Diparatolyldisulfon ist von der Zusammensetzung

$$C_6H_4(CH_3)SO_2 - SO_2(CH_3)C_6H_4.$$

Wie schon oben erwähnt, ist jedoch die Bildung dieser Verbindung nur Nebenreaktion. Um zu untersuchen, was aus der Hauptmenge des angewendeten Körpers geworden war, wurde die bis zur bleibenden Rotfärbung mit Permanganat versetzte Lösung mit wenig Alkohol entfärbt, der ausgeschiedene Manganschlamm abfiltriert und die Lösung, nachdem sie mit Pottasche neutralisiert war, möglichst eingeengt. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure fiel schwefelsaures Kali aus. Dies wurde abfiltriert und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt; doch blieb nach dem Abdunsten des Äthers kein nennenswerter Rückstand. Auch sonst konnte aus der Flüssigkeit kein organischer Körper isoliert werden. Ich bin daher geneigt anzunehmen, dass der p-Tolylsulfonmethylalkohol bei der Oxydation in seine Bestandteile zerlegt, und dass jeder für sich weiter oxydiert worden ist. Diese Annahme scheint umsomehr gerechtfertigt, als bei der Oxydation von p-Toluolsulfinsäure unter gleichen Bedingungen auch zunächst in geringer Menge ein weisser Körper abgeschieden wird, der seinem Verhalten nach mit dem Diparatolyldisulfon identisch zu sein scheint.

Überblickt man die Resultate vorstehender Untersuchung noch einmal, so sieht man, dass sich aus Formaldehyd und p-Toluolsulfinsäure ein Körper bildet, der dem von Otto auf ganz anderem Wege dargestellten p-Tolylsulfonäthylalkohol analog ist. Wahrscheinlich durch die kürzere Kette im A. wird freilich vielfach ein ganz anderes Verhalten in physikalischer und chemischer Hinsicht bedingt. In physikalischer Hin-

sicht sei hier hervorgehoben, dass schon der Schmelzpunkt des A. bedeutend höher liegt, als der der Äthylverbindung, während doch sonst meist der Schmelzpunkt beim Eintritt von Methylgruppen steigt. Andererseits wird der Schmelzpunkt durch den Eintritt einer Acetylgruppe herabgedrückt, während er bei der analogen Verbindung steigt. Dies ist noch mehrfach zu beobachten, doch mögen die angeführten Beispiele genügen.

Was das chemische Verhalten betrifft, so scheint der A. weniger beständig zu sein, als die Äthylverbindung. Auch der saure Charakter des A. tritt mehr in den Vordergrund, so konnte ich z. B. kein salzsaures Salz der Imidverbindung erhalten, während es von der entsprechenden Verbindung bekannt ist.

Ob bei der Einwirkung von Ammoniak, Silbernitrat und Kupferacetat sich intermediär die entsprechenden Salze bildeten, die dann erst unter Formaldehydabspaltung zerfallen, konnte nicht festgestellt werden.

Am besten sieht man die leichte Zersetzbarkeit bei der Oxydation. Während sich die Äthylverbindung leicht zur Säure oxydieren lässt, trat bei dem Tolylsulfonmethylalkohol Spaltung ein, welche die Oxydation des Alkohols als solcher verhinderte.

Wie wir gesehen haben, beweisen alle angeführten Reaktionen die oben angenommene Zusammensetzung des p-Tolylsulfonmethylalkohols, und ist dadurch, dass sich diese Verbindung gebildet hat, ein neues Beispiel für das analoge Verhalten der Sulfinsäuren und der Aldehyde gegeben.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. E. von Meyer für die freundliche Unterstützung und Anregung, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit hat angedeihen lassen, und für die grosse Liebenswürdigkeit, mit der er mir das Ausgangsmaterial zur Verfügung stellte, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.